

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-29560

(43) 公開日 平成7年(1995)1月31日

(51) Int.Cl.⁹

H 0 1 M 2/16

識別記号

F

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-171521

(22) 出願日 平成5年(1993)7月12日

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 武藤 純資

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 細野 寛明

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

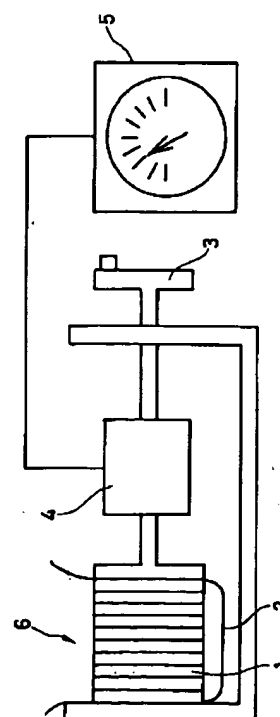
(54) 【発明の名称】 密閉形鉛蓄電池用セパレータ

(57) 【要約】

【目的】 電池内で高い圧迫力を維持することができる密閉形鉛蓄電池用セパレータを提供する。

【構成】 ガラス繊維を主体として構成されるセパレータであって、ガラス繊維、シリカ粉末及びシリカゾルとを混抄してなる密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【効果】 シリカ粉末とシリカゾルとの共存下においてのみ、混抄後の乾燥工程において、セパレータ内に良好なゲル状態が形成され、その膨張作用により圧迫力が維持される。電解液注入後も極板にかかる圧迫力を低下させることなく、圧迫力を十分に維持できる。電池寿命が大幅に延長される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス繊維を主体として構成されるセパレータであって、ガラス繊維、シリカ粉末及びシリカゾルとを混抄してなる密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項2】 請求項1の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、ガラス繊維、シリカ粉末及びシリカゾル固形分の合計重量に対する、シリカ粉末の割合が1～40重量%であり、シリカゾル固形分の割合が0.5～20重量%であることを特徴とする密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項3】 請求項1又は2の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、シリカ粉末の平均粒径が30 μ m以下であり、かつ、比表面積が100m²/g以上であることを特徴とする密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、シリカゾル中のシリカ粒子の平均粒径が40nm以下であることを特徴とする密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は密閉形鉛蓄電池用セパレータに係り、特に、密閉形鉛蓄電池内で高い圧迫力を維持することができ、電池の長寿命化が図れる密閉形鉛蓄電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、密閉形鉛蓄電池用セパレータとして、平均繊維径2 μ m以下の極細ガラス繊維の抄造シートが良好な性能を示すことが知られている。しかしながら、このような極細ガラス繊維の抄造シートは強度が低いため、取り扱い難く、電池組立時の作業性が悪いという欠点がある。

【0003】そこで、極細ガラス繊維の抄造シートの性能低下を引き起こすことなく、抄造シートを補強する改良がなされており、次のようなものが提案されている。

【0004】① シリカゾル処理した密閉形鉛蓄電池用セパレータ

ガラスマット形成後、これをシリカゾル水溶液に浸漬、乾燥する(DE3624378A1、特開平2-181362号公報)。その他、シリカゾル以外にアルミナゾルも有効とされており、シリカゾルやアルミナゾルをバインダーとしてセパレータの引張強度を向上して電池寿命を改善する。

【0005】② シリカ混抄の密閉形鉛蓄電池用セパレータ

50～300 μ m耐酸性無機粉末としてシリカ粉末とガラス繊維とを混抄することにより電池寿命を改善する(特開平4-32158号公報)特に、シリカ粉末又は耐酸性無機粉末を混抄する発明は、従来、数多くなされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、密閉形鉛蓄電池の長寿命化対策としては、電池内でセパレータを挟む極板に圧迫力をかけ、この圧迫力を維持することが重要である。しかしながら、極細ガラス繊維を主体とした密閉形鉛蓄電池用セパレータは、電解液を含むと大幅に圧迫力が低下するという不具合があり、また、前述のシリカゾル又はシリカ粉末を用いたセパレータであっても、電池内での圧迫力を十分に向上させることは困難であった。

10 【0007】本発明は上記従来の問題点を解決し、電池内で高い圧迫力を維持することができる密閉形鉛蓄電池用セパレータを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、ガラス繊維を主体として構成されるセパレータであって、ガラス繊維、シリカ粉末及びシリカゾルとを混抄してなることを特徴とする。

【0009】請求項2の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、ガラス繊維、シリカ粉末及びシリカゾル固形分の合計重量に対する、シリカ粉末の割合が1～40重量%であり、シリカゾル固形分の割合が0.5～20重量%であることを特徴とする。

【0010】請求項3の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1又は2の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、シリカ粉末の平均粒径が30 μ m以下であり、かつ、比表面積が100m²/g以上であることを特徴とする。

【0011】請求項4の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1ないし3のいずれか1項の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、シリカゾル中のシリカ粒子の平均粒径が40nm以下であることを特徴とする。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明で用いられるガラス繊維は、その繊維直径が過度に大きいとセパレータの最大細孔径が大きくなり、毛細管現象による液保持力が低下して電解液の成層化防止効果が十分に得られないおそれがあるので、平均繊維直径を2 μ m以下、好ましくは0.9 μ m以下とする。また、逆にガラス繊維径が小さすぎると、セパレータがコスト高となるので、0.4 μ m以上、特に0.6 μ m以上とするのが好適である。即ち、本発明において、用いるガラス繊維の平均繊維直径は2 μ m以下、特に0.4～0.9 μ m、とりわけ0.6～0.9 μ mとするのが望ましい。

【0014】本発明においては、ガラス繊維として上記極細ガラス繊維のみを用いても良く、また、上記極細ガラス繊維に平均繊維直径2 μ mを超え30 μ m以下の中径ガラス繊維を2～50重量%混合して用いても良い。

【0015】このような中径ガラス繊維の使用により、50 ガラス繊維コストを低減することができる。

【0016】本発明において用いるシリカ粉末としては平均粒径 30μ 以下、比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。シリカ粉末の平均粒径が 30μ を超えても、また、比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ を超えても本発明による十分な改善効果は得られない。

【0017】また、シリカゾル中のシリカ粒子は、平均粒径 40nm 以下であることが好ましい。このシリカ粒子の平均粒径が 40nm を超えるものであると、本発明による十分な改善効果は得られない。

【0018】なお、シリカゾルはこのようなシリカ粒子を1〜50重量%の割合で含有するものが好ましい。このようなシリカゾルは、抄造用水に入れて添加する。

【0019】本発明においては、ガラス繊維、シリカ粉末及びシリカゾル固形分の合計重量に対して、シリカ粉末を1〜40重量%、シリカゾル固形分を0.5〜20重量%の割合で用いるのが好ましい。シリカ粉末及びシリカゾルの割合が上記範囲より少ないと本発明による十分な改善効果が得られず、逆に多いとセパレータが硬くなるなどして好ましくない。

【0020】本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、ガラス繊維、シリカ粉末、シリカゾルの他、必要に応じてポリエチレン繊維等の有機繊維、天然針葉樹系パルプ、合成フィブリル化セルロース等を用いることができ、この場合、その使用量は、ガラス繊維重量に対して有機繊維20重量%以下、天然針葉樹系パルプ5重量%以下、合成フィブリル化セルロース5重量%以下とされる。

【0021】本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、ガラス繊維と共にシリカ粉末及びシリカゾルを混抄すること以外は、常法に従って混抄することにより製造することができる。なお、乾燥後のシリカゲルの形成を良好なものとするために、抄造マットの乾燥は $110\sim 250^\circ\text{C}$ で5〜60分程度行なうのが好ましい。

【0022】

【作用】密閉形鉛蓄電池内において、圧迫力を維持するための条件としてセパレータ系内にゲルが存在することが挙げられる。即ち、この理由の詳細は不明であるが、ゲルが存在すると、系内に膨張作用が奏され、圧迫力を維持することができる。

【0023】本発明者らは、シリカ粉末又はシリカゾルを用いた従来のセパレータが、密閉形鉛蓄電池内での圧迫力を十分に向上させることができない理由について検討した結果、シリカ粉末のみ又はシリカゾルのみを用いた系では、膨張作用を発揮するゲル状態が十分に形成されないことが原因となっているものと推定した。

【0024】これに対して、本発明に従って、ガラス繊維にシリカ粉末とシリカゾルとを併用添加して混抄することにより、電解液注入後も極板にかかる圧迫力を低下させることなく、圧迫力を十分に維持できる密閉形鉛蓄

電池用セパレータが提供される。これは、シリカ粉末とシリカゾルとの共存下においてのみ、混抄後の乾燥工程において、セパレータ内に良好なゲル状態が形成され、その膨張作用により圧迫力が維持されるためと考えられる。

【0025】

【実施例】以下に実施例、比較例及び参考例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0026】実施例1〜4、比較例1〜5、参考例1表1に示す抄造原料配合にて密閉形鉛蓄電池用セパレータを製造し、その諸特性を測定し、結果を表1に示した。ただし、比較例4においてはガラス繊維の抄造マットをシリカゾルに浸漬して製造した。なお、用いた原料の詳細は次の通りである。

【0027】

極細ガラス繊維 : 平均繊維直径 $0.8\mu\text{m}$

中径ガラス繊維 : 平均繊維直径 $4.0\mu\text{m}$

ポリエチレン繊維 : 平均繊維直径 $20\mu\text{m}$

シリカ粉末I : 平均粒径 2μ 、比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$

シリカ粉末II : 平均粒径 10μ 、比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$

シリカ粉末III : 平均粒径 80μ 、比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$

シリカゾル : シリカ粒子の含有量20重量%、シリカ粒子の平均粒径 15nm

アルミナゾル : アルミナ粒子の含有量20重量%、アルミナ粒子の平均粒径 15nm

また、各特性の測定方法は次の通りである。

【0028】目付

試料重量を試料面積で除して得られる値である。

厚さ

試料をその厚み方向に $20\text{kg}/\text{dm}^2$ の荷重で押圧した状態で測定する(JISC-2202)。

【0029】吸液性

試料を垂直にしてその下部を比重1.30の希硫酸液に浸漬し、 100mm の高さまで上昇する時間を測定することにより求める。

【0030】圧迫力保持率

$10\text{cm}\times 10\text{cm}$ に切断した $20\text{kg}/\text{dm}^2$ 荷重下で 1mm 厚さの試料10枚を図1に示すようにポリ袋2内にセットし、ハンドル3を回して $20\text{kg}/\text{dm}^2$ の荷重を試料1の厚さ方向にかけ、なお、荷重はロードセル4で検出して圧力計5で読み取る。この状態で比重1.3の硫酸液6を 130ml ポリ袋2内の試料1に含浸させ、1時間後の荷重を測定し、初期の荷重に対する割合を求める。

【0031】

【表1】

例		実施例				比較例					参考例
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	1
材 料 (重 量 部)	極細ガラス繊維	75	55	75	52	100	90	80	90	90	75
	中径ガラス繊維		20		20						
	ポリエチレン繊維				8						
	シリカ粉末I	20	20		15			20			
	シリカ粉末II			20							
	シリカ粉末III										20
	シリカゾル(固形分)	5	5	5	5		10		10		5
	アルミナゾル(固形分)									10	
目付(g/m ²)		188	195	178	167	160	165	189	164	162	188
厚さ(mm)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
吸液性(mm/5分)		182	167	175	143	125	139	156	128	121	182
最大孔径(μm)		23	28	25	29	22	23	27	22	29	35
圧迫力保持率(%)		95	101	92	93	68	75	71	73	49	77

【0032】表1より次のことが明らかである。

【0033】即ち、本発明によりシリカ粉末とシリカゾルとを併用した実施例1～4のセパレータは、圧迫力保持率が高く、電池の長寿命化が図れることがわかる。一方、ガラス繊維のみのセパレータ(比較例1)では圧迫力保持率が低く、また、シリカゾル、シリカ粉末のいずれか一方のみを用いたセパレータ(比較例2、3)では、圧迫力保持率は若干高められるが十分ではない。シリカゾルをマットに含浸させたもの(比較例4)でも十分な効果は得られない。アルミナゾルを用いたもの(比較例5)では、ガラス繊維のみの場合よりも圧迫力保持率は低下する。

【0034】なお、参考例1では、シリカ粉末とシリカゾルとを併用しているが、シリカ粉末の粒径が大きいため圧迫力保持率の改善効果はシリカゾル又はシリカ粉末単独使用の場合に比べて大きいものの十分ではなく、平均孔径も大きくなる。

【0035】

*【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータによれば、密閉形鉛蓄電池内の極板間において、電解液含浸後も圧迫力を高く維持することができ、従って、密閉形鉛蓄電池の大幅な長寿命化を図ることが可能とされる。

【0036】請求項2～4の密閉形鉛蓄電池用セパレータによれば、より一層優れた圧迫力保持率を確実に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における圧迫力保持率の測定装置を示す図である。

【符号の説明】

- 1 試料
- 2 ポリ袋
- 3 ハンドル
- 4 ロードセル
- 5 圧力計
- 6 硫酸液

*

【図1】

